

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-040661

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08F 2/50

C08F220/12

C08F220/42

C08L 5/00

C08L 33/04

C08L 33/18

H01L 21/027

(21)Application number : 2000-221889

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 24.07.2000

(72)Inventor : TAMURA KAZUTAKA

NIO HIROYUKI

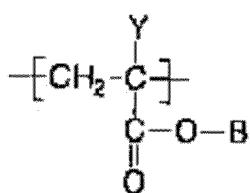
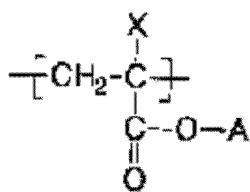
SENOO MASAHIKE

(54) POSITIVE RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive radiation-sensitive composition having high sensitivity and sufficient resolution which enable pattern processing down to the order of subquarter micron possible.

(1) SOLUTION: The positive radiation-sensitive composition contains a polymer, containing the structural units expressed by general formula (1) and general formula (2) and having the glass transition point T_g of $\geq 80^\circ$ C and $\leq 150^\circ$ C, and an acid-generating agent which generates acid by irradiation of radiation. In formula (1), X is a 1-6C alkyl group, halogen element or cyano group, and A is a univalent organic group having tertiary carbon bonded to oxygen and containing an aromatic ring. In the formula (2), Y is a 1-6C alkyl group, halogen element or cyano group, and B is an alicyclic alkyl group.



* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

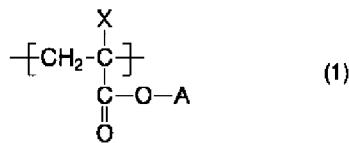
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

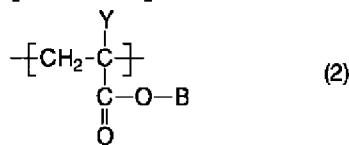
[Claim 1] A positive type radiation-sensitive constituent, wherein the glass transition point T_g contains the not less than 80 ** polymer (a) which is 150 ** or less, and an acid generator (b) which generates acid by the exposure of radiation, including a structural unit shown by following general formula (1) and a general formula (2).

[Formula 1]



(X expresses here the univalent organic group in which the number of the alkyl group of the carbon numbers 1-6, a halogen or a cyano group, and the carbon that A has combined with oxygen is three, and it contains the aromatic ring.)

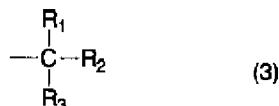
[Formula 2]



(As for Y, the alkyl group of the carbon numbers 1-6, a halogen or a cyano group, and B express an alicyclic alkyl group here.)

[Claim 2] The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 1, wherein A in a general formula (1) is expressed with a following general formula (3).

[Formula 3]

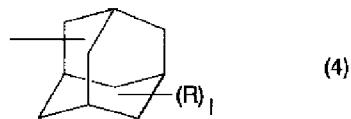


(Here, R_1 , R_2 , and R_3 may be mutually the same, or may differ from each other, and express the aralkyl group

by which the alkyl group by which the carbon numbers 1–6 may be replaced, the aryl group by which the carbon numbers 6–15 may be replaced, or the carbon numbers 7–16 may be replaced.) however, R₁, R₂, and R₃ -- any -- although -- it does not become an alkyl group simultaneously.

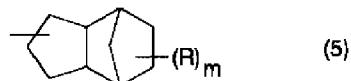
[Claim 3]The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 1, wherein B in a general formula (2) is shown by at least one of the following general formula (4) – (6).

[Formula 4]



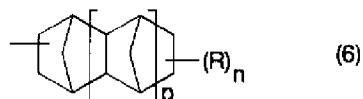
(R may be the same respectively, or may differ and expresses the alkyl group of the carbon numbers 1–6, –COOD, and –OD here.) D expresses a hydrogen atom or a univalent organic group. I expresses the integer of 0 to 15.

[Formula 5]



(R expresses here the same thing as R used by a general formula (4).) m expresses the integer of 0 to 15.

[Formula 6]



(R expresses here the same thing as R used by a general formula (4).) p expresses the integer of 0 to 3 and n expresses the integer of 6P+11.

[Claim 4]The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 2, wherein X in a general formula (1) is a chlorine atom.

[Claim 5]The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 1 or 2 whose radiation with which it irradiates is an electron beam or X-rays.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the positive type radiation-sensitive constituent used for manufacture of integrated circuits, the masks for lithography, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, in fields, such as manufacture of a semiconductor circuit and the mask for lithography, the minuteness making of the pattern is progressing with improvement in a degree

of location. In order to realize this, it has been necessary to require the thing of high resolution further as a resist material, and for the pattern of a subquarter micron of 0.25 micrometer or less to be able to process it by high sensitivity. In lithography like before using the light source of long wavelength comparatively, it is difficult to perform such detailed processing, the lithography using the short far ultraviolet ray, the vacuum ultraviolet rays, the X-rays, and the electron beam of wavelength is examined more, and the resist corresponding to such a light source is called for.

[0003]When the thing using acrylic polymer as resist corresponding to such a light source is known conventionally, it is, the main chain of polymer is cut by exposure and a molecular weight falls, it is the resist using the mechanism in which the dissolution rate to a developing solution changes.

[0004]Chemical amplification type resist is briskly examined in recent years as a publicly known resist material with the characteristic of high sensitivity and high resolution. Chemical amplification type resist is resist with the mechanism in which it is generated by acid in an exposure part by operation of a photo-oxide generating agent, and the solubility of an exposure part changes with the catalyses of this acid. To what shows comparatively good resist performance among such chemical amplification type resist conventionally. The resin which protected the alkali compatibility group in alkalis soluble resin by t-butylester group or the t-butoxycarbonyl group as a resinous principle, The resist which uses the resin similarly protected by the silyl group, the resin similarly protected with the ketal group, the resin similarly protected with the acetal group, resin containing an acrylic acid (meta) ingredient, etc. is known.

[0005]The chemical amplification type resist using polymer containing an alicyclic alkyl group is shown in JP,9-73173,A.

[0006]

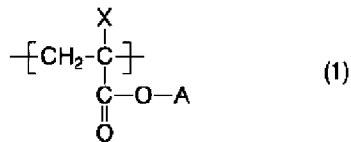
[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, also in the conventional main chain cutting die and which chemical amplification type resist, resolution and sensitivity had an opposite relation, and in order to have obtained the resolution for performing pattern processing of a subquarter micron, there was a fault without enough sensitivity.

[0007]

[Means for Solving the Problem]Namely, this invention includes a structural unit shown by following general formula (1) and a general formula (2), And the glass transition point T_g is a positive type radiation-sensitive constituent containing the not less than 80 ** polymer (a) which is 150 ** or less, and an acid generator (b) which generates acid by the exposure of radiation.

[0008]

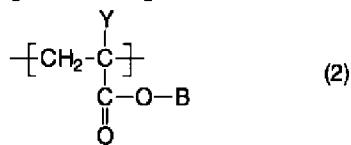
[Formula 7]



[0009](X expresses here the univalent organic group in which the number of the alkyl group of the carbon numbers 1-6, a halogen or a cyano group, and the carbon that A has combined with oxygen is three, and it contains the aromatic ring.)

[0010]

[Formula 8]



[0011] (As for Y, an alkyl group of the carbon numbers 1–6, a halogen or a cyano group, and B express an alicyclic alkyl group here.)

[0012]

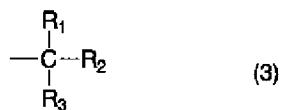
[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail below. Artificers examined the polymer for chemical amplification type resist from which high sensitivity is moreover obtained with high resolution. As a result, it found out that high resolution and high sensitivity were realizable by containing alpha substitution acrylic ester system monomer structural unit with a specific structure, and using the polymer which has a glass transition point in the specific range. In addition to a chemical amplification mechanism, by using such a polymer, the pattern formation by efficient main chain cutting becomes possible, and the pattern of high resolution can be obtained by high sensitivity.

[0013] The structural unit shown by a general formula (1) is included in the polymer (a) used for the positive type radiation-sensitive constituent of this invention. As a concrete example of the alkyl group shown by X of a general formula (1), a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, n-butyl group, n-pentyl group, etc. are mentioned, and iodine, bromine, chlorine, fluoride, etc. are mentioned as a halogen. Especially chlorine is preferably used in respect of sensitivity.

[0014] As long as the number of the carbon combined with oxygen is three and A of a general formula (1) is a univalent organic group containing an aromatic ring, what kind of thing may be used, but the basis shown with a following general formula (3) is used preferably.

[0015]

[Formula 9]



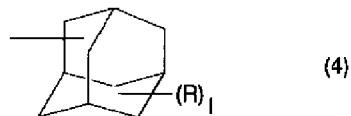
[0016] Here, R₁, R₂, and R₃ may be mutually the same, or may differ from each other, and express the aralkyl group by which the alkyl group by which the carbon numbers 1–6 may be replaced, the aryl group by which the carbon numbers 6–15 may be replaced, or the carbon numbers 7–16 may be replaced. however, R₁, R₂, and R₃ -- any -- although -- it does not become an alkyl group simultaneously.

[0017] As a concrete example of R₁ of a general formula (3), R₂, and R₃, a methyl group, An ethyl group, n-propyl group, n-butyl group, an isopropyl group, t-butyl group, A trifluoromethyl group, a trichloromethyl group, 2 and 2, 2-trifluoroethyl group, 2, 2, and 2-trichloroethyl group, a cyclohexyl group, a phenyl group, o-tolyl group, m-tolyl group, p-tolyl group, 2, 4-xylyl group, 3, 5-xylyl group, o-chlorophenyl group, m-chlorophenyl group, p-chlorophenyl group, o-hydroxyphenyl group, m-hydroxyphenyl group, p-hydroxyphenyl group, a 3,4-dihydroxy phenyl group, a 3,5-dihydroxy phenyl group, A 3,4,5-trihydroxy phenyl group, benzyl, a phenethyl group, a naphthyl group, p-methoxyphenyl group, t-butoxycarbonyloxy

phenyl group, a tetrahydropyranloxy phenyl group, etc. can be mentioned. In addition to the structural unit shown by a general formula (1), the structural unit shown by a general formula (2) is included in the polymer (a) used for the positive type radiation-sensitive constituent of this invention. The basis shown by Y of a general formula (2) can use the same basis as X of a general formula (1). As long as the alicyclic alkyl group expressed with B of a general formula (2) is an alkyl group including fat ring structure, it may be what kind of basis, but at least one of the bases expressed with a general formula (6) from the following general formula (4) is used preferably.

[0018]

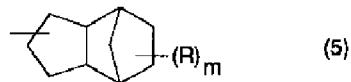
[Formula 10]



[0019]R may be the same respectively, or may differ and expresses the alkyl group of the carbon numbers 1-6, an alkoxy group, $-COOD$, and $-OD$ here. D expresses a hydrogen atom or a univalent organic group. I expresses the integer of 0 to 15.

[0020]

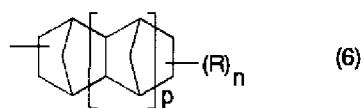
[Formula 11]



[0021]R expresses here the same thing as R used by a general formula (4). m expresses the integer of 0 to 15.

[0022]

[Formula 12]



[0023]R expresses here the same thing as R used by a general formula (4). p expresses the integer of 0 to 3 and n expresses the integer of $6P+11$.

[0024]As an example of an alkyl group expressed with R of a general formula (4) to a general formula (6), a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, s-butyl group, t-butyl group, n-pentyl group, an isoamyl group, a cyclohexyl group, etc. are mentioned.

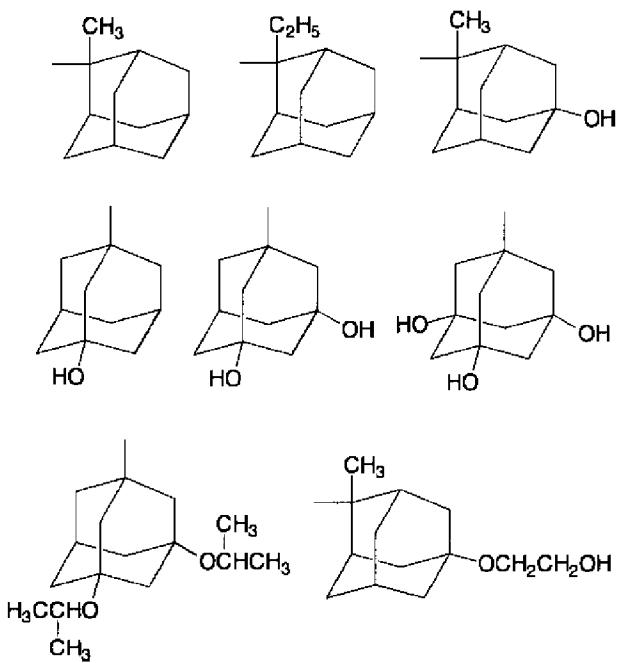
[0025]As an example of a univalent organic group shown by D, a methoxymethyl group, a methylthio methyl group, An ethoxymethyl group, an ethyl thiomethyl group, a methoxyethoxymethyl group, A benzyloxymethyl group, a benzyl thiomethyl group, a phenacyl group, a bromophenacyl group, A methoxy phenacyl group, a methylthio phenacyl group, alpha-methylphenacyl group, A cyclopropyl methyl group, benzyl, a diphenylmethyl group, a triphenylmethyl group, Promo benzyl, a nitrobenzyl group, a methoxybenzyl group, methylthio benzyl, An ethoxybenzyl group, a methoxy carbonylmethyl group, an ethoxy carbonylmethyl

group, n-propoxy carbonylmethyl group, an isopropoxy carbonylmethyl group, n-butoxy carbonylmethyl group, t-butoxy carbonylmethyl group, A propenyl group, a 1-methoxy ethyl group, 1-methylthio ethyl group, an 1,1-dimethoxyethyl group, 1-ethoxyethyl group, 1-ethylthioethyl group, 2-ethoxyethyl group, a 2-methoxy ethyl group, 2-hydroxyethyl group, 2-hydroxypropyl group, 3-hydroxypropyl group, a 1-hydroxy-2-methylethyl group, A 2-(2-hydroxyethoxy) ethyl group 1,1-diethoxyethyl group, 1-phenoxyethyl group, 1-phenylthio ethyl group, an 1,1-diphenoxyethyl group, A 1-benzyloxy ethyl group, 1-benzylthioethyl group, 1-cyclo propylethyl group, 1-phenylethyl group, an 1,1-diphenylethyl group, a 1-methoxy carbonylethyl group, 1-ethoxycarbonylethyl group, a 1-n-propoxycarbonylethyl group, 1-isopropoxy carbonylethyl group, a 1-n-butoxycarbonylethyl group, A 1-t-butoxycarbonylethyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, An isopropyl group, n-butyl group, s-butyl group, t-butyl group, an 1,1-dimethylbutyl group, A trimethylsilyl group, an ethyl dimethylsilyl group, a methyldiethyl silyl group, A triethyl silyl group, an isopropyl dimethylsilyl group, a methyldiisopropyl silyl group, A triisopropyl silyl group, t-butyldimethylsilyl group, a methyl-di-t-butylsilyl group, a tri-t-butylsilyl group, a phenyl dimethylsilyl group, a methyldiphenyl silyl group, a triphenyl silyl group, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl group, An isopropoxycarbonyl group, a t-butoxycarbonyl group, an acetyl group, A propionyl group, a butyryl group, a heptanoyl group, a hexanoyl group, a valeryl group, A pivaloyl group, an isovaleryl group, the Rowley roil group, a myristoyl group, A palmitoyl group, a stearoyl group, an oxanyl group, a malonyl group, a succinyl group, A glutaryl group, a horse mackerel POIRU group, a PIPEROIRU group, a SUBEROIRU group, an azelaoyl group, A SEBAKOIRU group, an acrylyl group, a PUROPI oil group, a methacryloyl group, A KUROTO noil group, the Oreo yl groups, a MAREOIRU group, fumaro yl groups, a MESAKO noil group, Benzoyl, a phthloyl group, an isophthloyl group, a tele phthloyl group, A naphthoyl group, a toluoyl group, a hydronalium attereau POIRU group, an attereau POIRU group, A cinnamoyl group, a furoyl group, a TENOIRU group, a nicotinoyl group, an isonicotinoyl group, A p-toluenesulfonyl group, a mesyl group, a cyclopropyl group, a cyclopentylic group, A cyclohexyl group, a cyclohexenyl group, a 4-methoxy cyclohexyl group, a tetrahydropyranyl group, a tetrahydrofuranyl group, a tetrahydro thio pyranyl group, tetrahydro thifuranyl group, 3-bromo tetrahydropyranyl group, A 4-methoxy tetrahydropyranyl group, a 4-methoxy tetrahydro thio pyranyl group, 3-TERORA hydronaliumthiophene 1,1-dioxide, etc. can be mentioned.

[0026]The following bases can be mentioned as a concrete example of a general formula (4).

[0027]

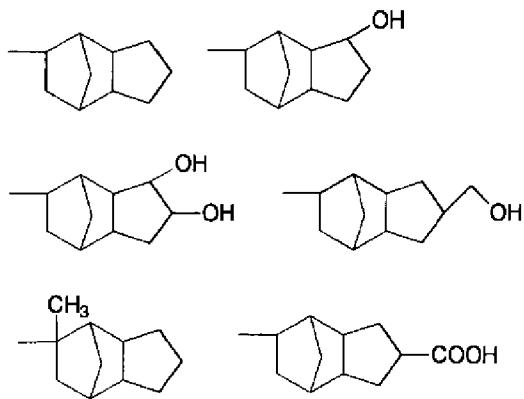
[Formula 13]



[0028] The following bases can be mentioned as a concrete example of a general formula (5).

[0029]

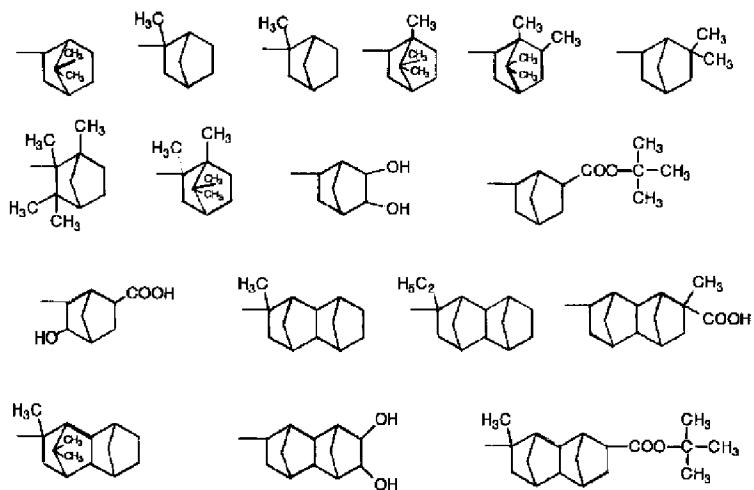
[Formula 14]



[0030] The following bases can be mentioned as a concrete example of a general formula (6).

[0031]

[Formula 15]



[0032] Although the ratio in particular of the structural unit expressed with the general formula (1) of the polymer (a) of this invention and the structural unit expressed with a general formula (2) is not limited, usually, in a mole ratio, the range of 9:1–1:9 is used and the ranges of it are 8:2–4:6 preferably [it is desirable and] to 9:1–3:7, and a pan.

[0033] Although a polymer (a) used by this invention may be a polymer including only a structural unit shown by general formula (1) and a general formula (2), unless the characteristic as chemical amplification type resist is spoiled, other monomeric units may be included. As other monomer structures, acrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, Hydroxyethyl acrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, t-butyl acrylate, methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Hydroxyethyl acrylate, n-butyl methacrylate, t-butyl methacrylate, Methyl alpha-chloro acrylate, ethyl alpha-chloro acrylate, hydroxyethyl alpha-chloro acrylate, n-butyl alpha-chloro acrylate, methyl alpha-cyano KURIRETO, Ethyl alpha-cyanoacrylate, hydroxyethyl alpha-cyanoacrylate, Isopropyl alpha-cyanoacrylate, n-butyl alpha-cyanoacrylate, Styrene, p-hydroxystyrene, alpha-methylstyrene, alpha-methyl-p-hydroxystyrene, Maleic acid, a maleic anhydride, crotonic acid, fumaric acid, mesaconic acid, Citraconic acid, itaconic acid, acrylonitrile, a methacrylonitrile, croton nitril, mallein nitril, fumaronitrile, metaKONNITORIRU, SHITORAKONNITORIRU, ITAKON nitril, acrylamide, methacrylamide, croton amide, Mallein amide, fumaramide, mesa KONAMIDO, SHITORAKONAMIDO, ITAKON amide, vinylaniline, vinyl pyrrolidone, vinylimidazole, etc. can be mentioned.

[0034] The glass transition point T_g of a polymer (a) including a structural unit shown by a general formula (1) and a general formula (2) which are used by this invention is not less than 80 ** 150 ** or less. Not less than 100 ** 150 ** or less is the not less than 110 ** range of 140 ** or less still more preferably more preferably. T_g can be calculated with a differential scanning calorimeter (DSC). If T_g is too lower than 80 **, resolution will fall, and if too higher than 150 **, sensitivity will fall.

[0035] polystyrene conversion by which weight average molecular weight of a polymer (a) including a structural unit shown by a general formula (1) and a general formula (2) which are used by this invention is measured by GPC — 4000–1500000 — it is 5000–100000 more preferably.

[0036] An acid generator (b) which generates acid by the exposure of radiation is contained in a positive type radiation-sensitive constituent of this invention. As a concrete example of an acid generator (b), onium salt, a halogen containing compound, a diazoketone compound, a diazomethane compound, sulfone compounds, a

sulfonic acid ester compound, a sulfonimide compound, etc. can be mentioned.

[0037]As a concrete example of onium salt, diazonium salt, ammonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, oxonium salt, etc. can be mentioned. As desirable onium salt, diphenyliodonium triflate, Diphenyliodonium pyrene sulfonate, diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, Triphenylsulfonium triflate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, benzyl(hydroxyphenyl) methyl sulfonium toluenesulfonate, etc. are mentioned.

[0038]As a concrete example of a halogen containing compound, a halo alkyl group content hydrocarbon compound, a halo alkyl group content heterocycle-like compound, etc. are mentioned. As a desirable halogen containing compound, 1,1-bis(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane, 2-phenyl-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-naphthyl 4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, etc. can be mentioned.

[0039]As a concrete example of a diazoketone compound, a 1,3-diketo 2-diazo compound, an diazo benzoquinone compound, an diazonaphthoquinone compound, etc. are mentioned. A desirable diazoketone compound Ester of 1,2-naphthoquinonediazide 4-sulfonic acid and 2,2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone, Ester of 1,2-naphthoquinonediazide 4-sulfonic acid and 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl) ethane, etc. can be mentioned.

[0040]As a concrete example of a diazomethane compound, bis(trifluoromethylsulfonyl)diazomethane, Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, bis(phenyl slufonyl)diazomethane, Bis(p-tolyl sulfonyl)diazomethane, bis(2,4-xylylsulfonyl)diazomethane, Bis(p-chlorophenyl sulfonyl)diazomethane, methylsulfonyl p-tosyl diazomethane, Cyclohexylsulfonyl (1,1-dimethylethyl sulfonyl) diazomethane, bis(1,1-dimethylethyl sulfonyl)diazomethane, phenyl slufonyl (benzoyl) diazomethane, etc. can be mentioned.

[0041]As a concrete example of sulfone compounds, beta-keto sulfone compounds, beta-sulfonyl sulfone compounds, etc. are mentioned. As a desirable compound, 4-trisphenacyl sulfone, a mesityl phenacyl sulfone, bis(phenyl slufonyl)methane, etc. are mentioned.

[0042]As an example of a sulfonic acid ester compound, alkyl-sulfonic-acid ester, halo alkyl-sulfonic-acid ester, aryl sulfone acid ester, imino sulfonate, etc. are mentioned. As a concrete example of a sulfonic acid compound, benzoin tosylate, pyrogalloltrimesylate, and nitrobenzyl 9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonate etc. can be mentioned.

[0043]As a concrete example of a sulfonimide compound, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phtalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyl imide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, N-(camphor sulfonyloxy) succinimide, N-(camphor sulfonyloxy) phthalimide, N-(camphor sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(camphor sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(camphor sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(camphor sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyl imide, N-(camphor sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) succinimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) phthalimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene-

2,3-dicarboxyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) succinimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) phthalimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxymide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) succinimide, N-(2-fluorophenyl sulfonyloxy) phthalimide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyl imide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, etc. can be mentioned.

[0044]These acid generators can be independent, or can mix two or more sorts, and can be used. An addition of an acid generator (b) is 0.01 to 50 % of the weight to polymer usually, and is 0.1 to 15 % of the weight more preferably. If less than 0.01 % of the weight, pattern formation will become impossible, if more than 50 % of the weight, compatibility with a developing solution will fall and poor development will occur.

[0045]A dissolution retardant can be added to a positive type radiation-sensitive constituent of this invention. When an operation of acid decomposes a dissolution retardant, it has a basis used as alkali solubility and it is added by constituent, When it has the effect of reducing alkali dissolution speed of a constituent and a basis which serves as alkali solubility in an operation of acid decomposes, it is a compound with an operation to which alkali dissolution speed of a constituent increases. As a dissolution retardant, it is a compound containing acidic functional groups, such as a phenolic hydroxyl group, a carboxyl group, and the sulfoxy group, and a compound which replaced a hydrogen atom of this acidic functional group with an acid leaving group can be used. As a compound which has an acidic functional group used here, hydroquinone, catechol, pyrogallol, bisphenol A, gallic acid, gallic acid ethyl, gallic acid methyl, hydroxyphenyl acetic acid, 4-hydroxybenzenesulfonic acid, etc. can be mentioned as an example.

[0046]As a concrete example of an acid leaving group, a methoxymethyl group, a methylthio methyl group, An ethoxymethyl group, an ethyl thiomethyl group, a methoxyethoxymethyl group, A benzyloxymethyl group, a benzyl thiomethyl group, a phenacyl group, a bromophenacyl group, A methoxy phenacyl group, a methylthio phenacyl group, alpha-methylphenacyl group, A cyclopropyl methyl group, benzyl, a diphenylmethyl group, a triphenylmethyl group, Promo benzyl, a nitrobenzyl group, a methoxybenzyl group, methylthio benzyl, An ethoxybenzyl group, a methoxy carbonylmethyl group, an ethoxy carbonylmethyl group, n-propoxy carbonylmethyl group, an isopropoxy carbonylmethyl group, n-butoxy carbonylmethyl group, t-butoxy carbonylmethyl group, A propenyl group, a 1-methoxy ethyl group, 1-methylthio ethyl group, an 1,1-dimethoxyethyl group, 1-ethoxyethyl group, 1-ethylthioethyl group, an 1,1-diethoxyethyl group, 1-phenoxyethyl group, 1-phenylthio ethyl group, an 1,1-diphenoxyethyl group, a 1-benzyloxy ethyl group, 1-benzylthioethyl group, 1-cyclo propylethyl group, 1-phenylethyl group, An 1,1-diphenylethyl group, a 1-methoxy carbonylethyl group, 1-ethoxycarbonylethyl group, A 1-n-propoxycarbonylethyl group, 1-isopropoxy carbonylethyl group, A 1-n-butoxycarbonylethyl group, a 1-t-butoxycarbonylethyl group, An isopropyl group, s-butyl group, t-butyl group, an 1,1-dimethylbutyl group, A trimethylsilyl group, an ethyl

dimethylsilyl group, a methyldiethyl silyl group, A triethyl silyl group, an isopropyl dimethylsilyl group, a methyldiisopropyl silyl group, A triisopropyl silyl group, t-butylidimethylsilyl group, a methyl-di-t-butylsilyl group, A tri-t-butylsilyl group, a phenyl dimethylsilyl group, a methyldiphenyl silyl group, A triphenyl silyl group, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl group, An isopropoxycarbonyl group, a t-butoxycarbonyl group, an acetyl group, A propionyl group, a butyryl group, a heptanoyl group, a hexanoyl group, a valeryl group, a pivaloyl group, an isovaleryl group, the Rowley roil group, a myristoyl group, a palmitoyl group, a stearoyl group, an oxanyl group, a malonyl group, a succinyl group, a glutaryl group, a horse mackerel POIRU group, a PIPEROIRU group, A SUBEROIRU group, an azelaoyl group, a SEBAKOIRU group, an acrylyl group, A PUROPI oil group, a methacryloyl group, a KUROTO noil group, the Oreo yl groups, A MAREOIRU group, fumaryl groups, a MESAKO noil group, benzoyl, a phthloyl group, An isophthloyl group, a tele phthloyl group, a naphthoyl group, a toluoyl group, A hydronium attereau POIRU group, an attereau POIRU group, a cinnamoyl group, a furoyl group, A TENOIRU group, a nicotinoyl group, an isonicotinoyl group, a p-toluenesulfonyl group, A mesyl group, a cyclopropyl group, a cyclopentylic group, a cyclohexyl group, A cyclohexenyl group, a 4-methoxy cyclohexyl group, a tetrahydropyranyl group, A tetrahydrofuran group, a tetrahydro thio pyranyl group, tetrahydro thiofuran group, 3-bromo tetrahydropyranyl group, a 4-methoxy tetrahydropyranyl group, a 4-methoxy tetrahydro thio pyranyl group, 3-TERORA hydroniumthiophene 1,1-dioxide, etc. can be mentioned.

[0047]A high molecular compound can also be used as a dissolution retardant used by this invention. What replaced a hydrogen atom of a hydroxy group of a polymer which has a hydroxy group or a carboxyl group, and a carboxyl group with the above-mentioned acid leaving group as a dissolution retardant of polymers is used. As a concrete example of a polymer which it has, hydroxyl or a carboxyl group Hydroxystyrene, alpha-methyl hydroxystyrene, alpha-chloro hydroxystyrene, vinylbenzoic acid, At least one sort of polymers of a monomer with polymerization nature double bonds, such as carboxymethylstyrene, carboxymethoxy styrene, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid, itaconic acid, and cinnamic acid, a condensed system polymer represented by novolak resin, etc. are mentioned. As an acid leaving group, an acid leaving group used for the above-mentioned low molecule dissolution retardant and same basis can be used.

[0048]A dissolution retardant is 0 – 50 weight section more preferably zero to 100 weight section zero to 150 weight section to polymer 100 weight section including a structural unit shown by general formula (1) and a general formula (2).

[0049]Additive agents, such as a surface-active agent, a sensitizer, stabilizer, a defoaming agent, and an acid diffusion depressant, can also be added to a positive type radiation-sensitive constituent of this invention if needed.

[0050]A positive type radiation-sensitive constituent of this invention is obtained by dissolving the above-mentioned ingredient in a solvent. Although not limited especially as amount of solvent used, it is preferred to be adjusted so that solid content may be 5 to 35 % of the weight. As a solvent used preferably, ethyl acetate, butyl acetate, amyl acetate, Ethyl propionate, methyl butyrate, methyl benzoate, methyl lactate, ethyl lactate, Ethyl pyruvate, beta-methyl isobutyrate, 3-methoxy methyl propionate, Ester species, such as 3-ethoxyethyl propionate and gamma-butyrolactone, Cellosolves, such as methyl cellosolve, ethylcellosolve, and butyl cellosolve. Cellosolve ester species, such as methyl-cellosolve acetate,

ethylcellosolve acetate, and butyl-cellosolve acetate. Propylene glycol ester, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and propylene glycol monoethyl ether acetate.

1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, a tetrahydrofuran, Ether, such as an anisole, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Solvents chosen from aprotic polar solvents, such as ketone, such as methyl-n-amyl ketone, cyclohexanone, and isophorone, dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, and sulfolane, or these compound solvents are mentioned.

[0051] On a processing substrate, it applies and dries, and a positive type radiation-sensitive constituent of this invention is used usually, using it as a thin film of thickness (0.2 micrometer – 2 micrometers). A minute pattern can be obtained by developing negatives by using radiation, such as ultraviolet rays, a far ultraviolet ray, vacuum ultraviolet rays, an electron beam, and X-rays, for this thin film, and carrying out pattern exposure. A case where an effect was large in pattern exposure especially using an electron beam and X-rays, and an electron beam is further used for it becomes more remarkable [an effect].

[0052] Development of a radiation-sensitive constituent of this invention can be performed using a publicly known developing solution. As an example, hydroxide of an alkaline metal, carbonate, an phosphate, a silicate, One sort or solution included two or more sorts is mentioned in the 4th class ammonium, such as amines, such as inorganic alkali, such as borate salt, 2-diethylamino ethanol, monoethanolamine, and diethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, and Kolin.

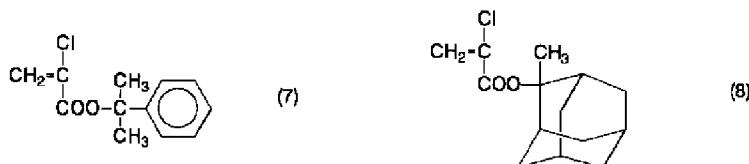
[0053]

[Example] Although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not limited to these examples.

[0054] The monomer shown by the formula (7) of the primary example and a formula (8) was polymerized considering azobisisobutyronitrile as an initiator among dioxane in the mole ratio of 1:1, and the copolymer was obtained.

[0055]

[Formula 16]



[0056] Under the nitrogen air current, as a result of measuring DSC on condition of for heating-rate/of 10 **, Tg of this copolymer was 131 **. The copolymer 3g and 150 mg of triphenylsulfonium triflate which were obtained were dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, it filtered with a 0.1-micrometer filter, and the resist composition was obtained. After carrying out the spin coat of the obtained resist composition on a silicon wafer, it heated for 2 minutes at 100 **, and the resist film of 0.3 micrometer of thickness was obtained. The electron-beam-lithography device was used for this resist film, pattern state was irradiated with the electron beam with the accelerating voltage of 20 kV, and 90 ** was developed in tetramethylammonium hydroxide solution, after heating for 2 minutes. A 0.15-micrometer pattern was obtained with the light exposure of 2 microC/cm².

[0057] The monomer shown by the formula (9) of the secondary example and a formula (10) was polymerized

considering azobisisobutyronitrile as an initiator among dioxane in the mole ratio of 1:1, and the copolymer was obtained.

〔0058〕

[Formula 17]

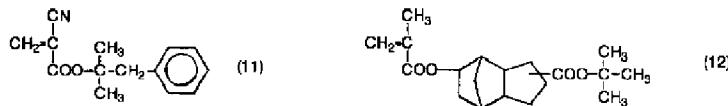


[0059]Under the nitrogen air current, as a result of measuring DSC on condition of for heating-rate/of 10 **, T_g of this copolymer was 123 **. The resist composition was prepared like Example 1 using the obtained copolymer, and spreading, exposure, and development were performed. A 0.2-micrometer pattern was obtained with the light exposure of 3microC/cm².

[0060]The monomer shown by the formula (11) of the 3rd example and a formula (12) was polymerized considering azobisisobutyronitrile as an initiator among dioxane in the mole ratio of 1:1, and the copolymer was obtained.

[0061]

[Formula 18]



[0062]Under the nitrogen air current, as a result of measuring DSC on condition of for heating-rate/of 10 **, T_g of this copolymer was 93 **. The resist composition was prepared like Example 1 using the obtained copolymer, and spreading, exposure, and development were performed. A 0.25-micrometer pattern was obtained with the light exposure of 3microC/cm².

[0063]The monomer shown by the formula (7) used in example 4 Example 1 and a formula (8) was polymerized considering azobisisobutyronitrile as an initiator among dioxane in the mole ratio of 3:7, and the copolymer was obtained. Under the nitrogen air current, as a result of measuring DSC on condition of for heating-rate/of 10 **, Tg of this copolymer was 147 **. The resist composition was prepared like Example 1 using the obtained copolymer, and spreading, exposure, and development were performed. A 0.15-micrometer pattern was obtained with the light exposure of 3microC/cm².

[0064]The monomer shown by the formula (13) of the primary comparative example and a formula (14) was polymerized considering azobisisobutyronitrile as an initiator among dioxane in the mole ratio of 1:1, and the copolymer was obtained.

[0065]

[Formula 19]



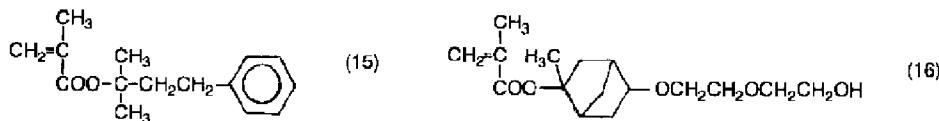
[0066] Under the nitrogen air current, as a result of measuring DSC on condition of for heating-rate/of 10 **, Tg of this copolymer was 143 **. The resist composition was prepared like Example 1 using the obtained copolymer, and spreading, exposure, and development were performed. A 0.4-micrometer pattern was only obtained with the light exposure of 10microC/cm².

[0067] The monomer shown by the formula (7) used in comparative example 2 Example 1 and a formula (8) was polymerized considering azobisisobutyronitrile as an initiator among dioxane in the mole ratio of 1:9, and the copolymer was obtained. Under the nitrogen air current, as a result of measuring DSC on condition of for heating-rate/of 10 **, Tg of this copolymer was 162 **. The resist composition was prepared like Example 1 using the obtained copolymer, and spreading, exposure, and development were performed. A 0.25-micrometer pattern was only obtained with the light exposure of 8microC/cm².

[0068] The monomer shown by the formula (15) of the 3rd comparative example and a formula (16) was polymerized considering azobisisobutyronitrile as an initiator among dioxane in the mole ratio of 1:1, and the copolymer was obtained.

[0069]

[Formula 20]



[0070] Under the nitrogen air current, as a result of measuring DSC on condition of for heating-rate/of 10 **, Tg of this copolymer was 74 **. The resist composition was prepared like Example 1 using the obtained copolymer, and spreading, exposure, and development were performed. A 0.6-micrometer pattern was only obtained with the light exposure of 5microC/cm².

[0071]

[Effect of the Invention] The polymer in which the positive type radiation-sensitive constituent of this invention includes alpha substitution acrylic ester structural unit of a structure specific as mentioned above, And by using the positive type radiation-sensitive constituent containing the acid generator which generates acid by the exposure of radiation, it became possible to be high resolution and to obtain the constituent of high sensitivity.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-40661

(P2002-40661A)

(43)公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	4 J 0 0 2
220/12		220/12	4 J 0 1 1
220/42		220/42	4 J 1 0 0
C 0 8 L 5/00		C 0 8 L 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-221889(P2000-221889)	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成12年7月24日(2000.7.24)	(72)発明者	田村 一貴 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	仁王 宏之 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	妹尾 将秀 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

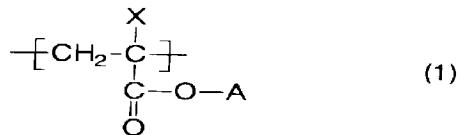
(54)【発明の名称】 ポジ型感放射線性組成物

(57)【要約】

【課題】サブクオーターミクロのパターン加工が可能な解像度を持ち、高感度なポジ型感放射線性組成物を得る。

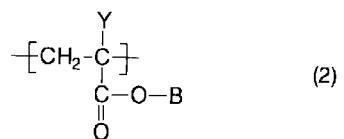
【解決手段】下記一般式(1)および一般式(2)で示される構造単位を含み、かつガラス転移点T_gが80℃以上150℃以下である重合体、および放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【化1】



(ここでXは炭素数1から6のアルキル基、ハロゲン元素またはシアノ基、Aは酸素と結合している炭素が3級であり、芳香環を含有している1価の有機基を表す。)

【化2】



(ここでYは炭素数1から6のアルキル基、ハロゲン元素またはシアノ基、Bは脂環式アルキル基を表す。)

た樹脂、シリル基で同様に保護した樹脂、ケタール基で同様に保護した樹脂、アセタール基で同様に保護した樹脂、(メタ)アクリル酸成分を含有する樹脂等を使用したレジストが知られている。

【0005】また、特開平9-73173号公報には脂環式アルキル基を含有するポリマーを用いた、化学增幅型レジストが示されている。

【0006】

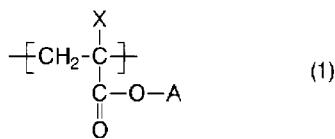
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の主鎖切断型、化学增幅型のいずれのレジストにおいても、解像度と感度は相反する関係にあり、サブクオーターミクロのパターン加工を行うための解像度を得るには、感度が十分ではないなどの欠点があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記一般式(1)および一般式(2)で示される構造単位を含み、かつガラス転移点Tgが80°C以上150°C以下である重合体(a)、および放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤(b)を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物である。

【0008】

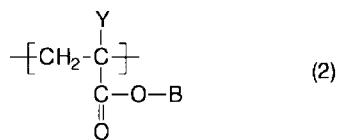
【化7】



【0009】(ここでXは炭素数1から6のアルキル基、ハロゲン元素またはシアノ基、Aは酸素と結合している炭素が3級であり、芳香環を含有している1価の有機基を表す。)

【0010】

【化8】



【0011】(ここでYは炭素数1から6のアルキル基、ハロゲン元素またはシアノ基、Bは脂環式アルキル基を表す。)

【0012】

【発明の実施の形態】本発明について、以下に詳細に説明する。発明者らは高解像度でしかも高感度が得られる化学增幅型レジスト用ポリマーを検討した。その結果、特定の構造を持つα置換アクリル酸エステル系モノマー構造単位を含有し、ガラス転移点が特定の範囲にあるポリマーを用いることによって、高解像度、高感度が実現できることを見出した。このような重合体を用いることで、化学增幅機構に加え、効率的な主鎖切断によるパタ

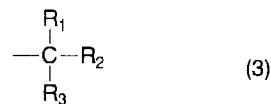
ーン形成が可能となり、高感度で、高解像度のパターンを得ることができる。

【0013】本発明のポジ型感放射線性組成物に用いられる重合体(a)には、一般式(1)で示される構造単位が含まれている。一般式(1)のXで示されるアルキル基の具体的な例としてはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基などが挙げられ、ハロゲン元素としてはヨウ素、臭素、塩素、フッ素などが挙げられる。特に塩素が感度の点で好ましく用いられる。

【0014】一般式(1)のAは酸素と結合している炭素が3級であり、芳香環を含有している1価の有機基であればどのようなものでもよいが、下記一般式(3)で示される基が好ましく用いられる。

【0015】

【化9】

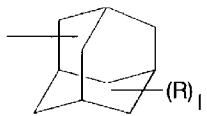


【0016】ここで、R₁、R₂、R₃は互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数1から6の置換されていてもよいアルキル基、炭素数6から15の置換されていてもよいアリール基または炭素数7から16の置換されていてもよいアラルキル基を表す。ただし、R₁、R₂、R₃いずれもが同時にアルキル基になることはない。

【0017】一般式(3)のR₁、R₂、R₃の具体的な例としてはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、イソブロピル基、t-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,4-キシリル基、3,5-キシリル基、o-クロロフェニル基、m-クロロフェニル基、p-クロロフェニル基、o-ヒドロキシフェニル基、m-ヒドロキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、3,4-ジヒドロキシフェニル基、3,5-ジヒドロキシフェニル基、3,4,5-トリヒドロキシフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチル基、p-メトキシフェニル基、t-ブロキシカルボニルオキシフェニル基、テトラヒドロピラニルオキシフェニル基などを挙げることができる。本発明のポジ型感放射線性組成物に用いられる重合体(a)には、一般式(1)で示される構造単位に加えて、一般式(2)で示される構造単位が含まれている。一般式(2)のYで示される基は一般式(1)のXと同様の基を用いることができる。一般式(2)のBで示される脂環式アルキル基は脂環構造を含むアルキル基であればどのような基であっても良いが、次の一般式(4)から一般式(6)で示される基のうち少なくとも1つが好ましく用いられる。

【0018】

【化10】

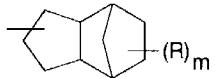


(4)

【0019】ここでRはそれぞれ同一でも異なっていても良く、炭素数1から6のアルキル基、アルコキシ基、-COOD、-ODを表す。Dは水素原子または1価の有機基を表す。1は0から15の整数を表す。

【0020】

【化11】

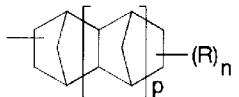


(5)

【0021】ここでRは一般式(4)で用いられるRと同じものを表す。mは0から15の整数を表す。

【0022】

【化12】



(6)

【0023】ここでRは一般式(4)で用いられるRと同じものを表す。pは0から3の整数、nは6P+11の整数を表す。

【0024】一般式(4)から一般式(6)のRで表されるアルキル基の例としてはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソアミル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

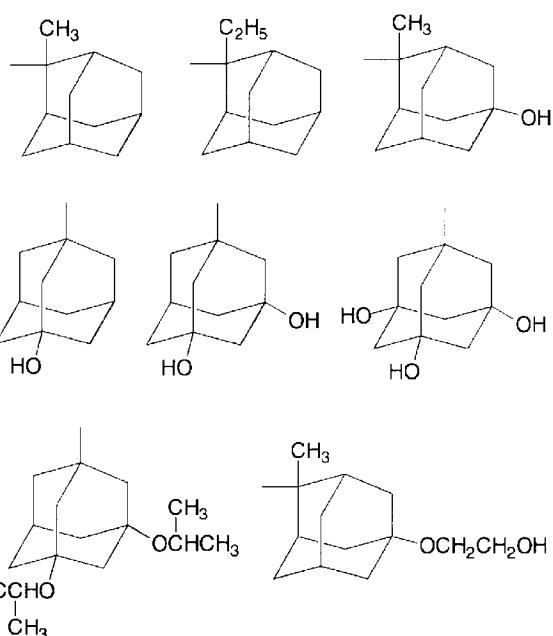
【0025】Dで示される1価の有機基の例としてはメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロブロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-ブロポキシカルボニルメチル基、イソブロポキシカルボニルメチル基、n-ブロキシカルボニルメチル基、t-ブロキシカルボニルメチル基、プロペニル基、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシブロピル基、3-

—ヒドロキシブロピル基、1-ヒドロキシ-2-メチルエチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロブロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-ブロポキシカルボニルエチル基、1-イソブロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブロトキシカルボニルエチル基、1-t-ブロトキシカルボニルエチル基、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルブチル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソブロピルジメチルシリル基、メチルジイソブロピルシリル基、トリイソブロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソブロポキシカルボニル基、t-ブロトキシカルボニル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイyl基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ビペロイル基、スペロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオイル基、メタクアリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基、シクロブロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロオピラニル基、テトラヒドロチオフラン基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシドなどを挙げることができる。

【0026】一般式(4)の具体的な例としては次のような基を挙げることができる。

【0027】

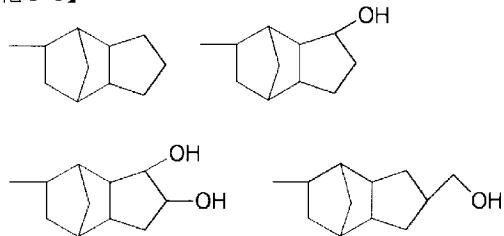
【化13】



【0028】一般式(5)の具体的な例としては次のような基を挙げることができる。

【0029】

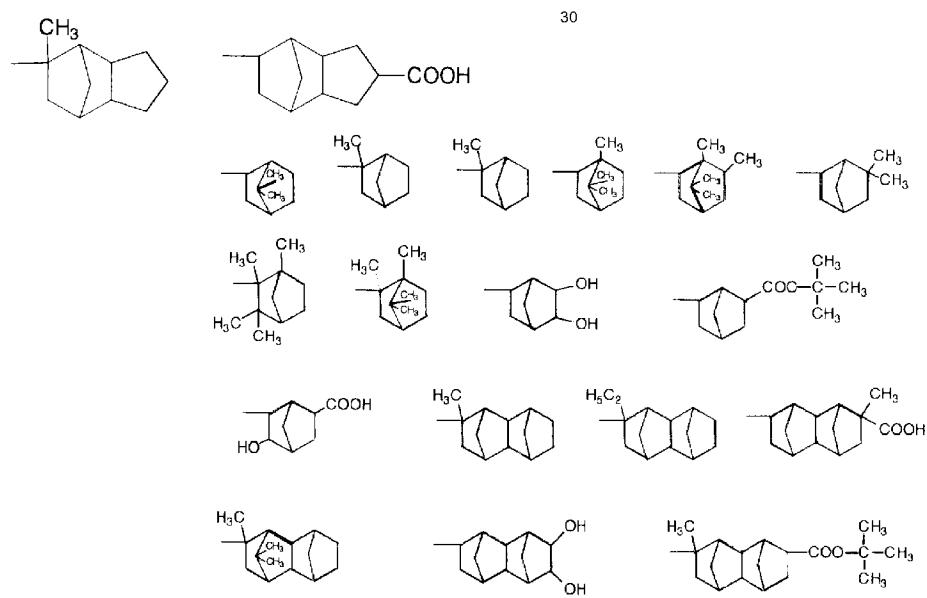
【化14】



【0030】一般式(6)の具体的な例としては次のような基を挙げることができる。

【0031】

【化15】



【0032】本発明の重合体(a)の一般式(1)で表される構造単位と一般式(2)で表される構造単位の比率は特に限定されないが、通例、モル比で9:1~1:50

9の範囲が用いられ、好ましくは9:1~3:7、さらに好ましくは8:2~4:6の範囲である。

【0033】本発明で用いられる重合体(a)は一般式

(1) および一般式(2)で示される構造単位のみを含む重合体であっても良いが、化学増幅型レジストとしての特性を損なわない限り、他のモノマー単位を含んでいてもよい。他のモノマー構造としてはアクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、メチルα-クロロアクリレート、エチルα-クロロアクリレート、ヒドロキシエチルα-クロロアクリレート、メチルα-シアノアクリレート、エチルα-シアノアクリレート、ヒドロキシエチルα-シアノアクリレート、イソプロピルα-シアノアクリレート、n-ブチルα-シアノアクリレート、スチレン、p-ヒドロキシスチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-ヒドロキシスチレン、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メタコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾールなどを挙げることができる。

【0034】本発明で用いられる一般式(1) および一般式(2)で示される構造単位を含む重合体(a)のガラス転移点Tgは80°C以上150°C以下である。より好ましくは100°C以上150°C以下、さらに好ましくは110°C以上140°C以下の範囲である。Tgは示差走査熱量計(DSC)で求めることができる。Tgが80°Cより低すぎると解像度が低下し、150°Cより高すぎると感度が低下する。

【0035】本発明で用いられる一般式(1) および一般式(2)で示される構造単位を含む重合体(a)の重量平均分子量はGPCで測定されるポリスチレン換算で4000~1500000、より好ましくは5000~100000である。

【0036】本発明のポジ型感放射線性組成物には、放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤(b)が含まれる。酸発生剤(b)の具体的な例としては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物などを挙げることができる。

【0037】オニウム塩の具体的な例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オキソニウム塩などを挙げる

ことができる。好ましいオニウム塩としてはジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネートなどが挙げられる。

【0038】ハロゲン含有化合物の具体的な例としては、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などが挙げられる。好ましいハロゲン含有化合物としては1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2-トリクロロエタン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどを挙げることができる。

【0039】ジアゾケトン化合物の具体的な例としては、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。好ましいジアゾケトン化合物は1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と2,2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとのエステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンとのエステルなどを挙げることができる。

【0040】ジアゾメタン化合物の具体的な例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニル(ベンゾイル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0041】スルホン化合物の具体的な例としては、β-ケトスルホン化合物、β-スルホニルスルホン化合物などが挙げられる。好ましい化合物としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどが挙げられる。

【0042】スルホン酸エステル化合物の例としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなどが挙げられる。スルホン酸化合物の具体的な例としてはベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートなどを挙げることができる。

【0043】スルホンイミド化合物の具体的な例としてはN-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ【2. 2. 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2. 2. 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ【2. 2. 1】ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、N-（カンファスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（カンファスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（カンファスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（カンファスルホニルオキシ）ビシクロ【2. 2. 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（カンファスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2. 2. 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（カンファスルホニルオキシ）ビシクロ【2. 2. 1】ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（カンファスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ【2. 2. 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2. 2. 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ【2. 2. 1】ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ【2. 2. 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2. 2. 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ【2. 2. 1】ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-（2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、N-

（4-フルオロフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（2-フルオロフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（4-フルオロフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（4-フルオロフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ【2. 2. 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（4-フルオロフェニルスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ【2. 2. 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（4-フルオロフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ【2. 2. 1】ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-（4-フルオロフェニルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド等を挙げることができる。

【0044】これらの酸発生剤は単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。酸発生剤（b）の添加量は通例ポリマーに対して0.01～50重量%であり、より好ましくは0.1～15重量%である。0.01重量%より少ないとパターン形成が不可能となり、50重量%より多いと現像液との親和性が低下し、現像不良などが発生する。

【0045】本発明のポジ型感放射線性組成物には溶解抑制剤を添加することができる。溶解抑制剤は酸の作用によって分解し、アルカリ可溶性となる基を有し、組成物に添加されることによって、組成物のアルカリ溶解速度を低下させる効果を持ち、酸の作用でアルカリ可溶性となる基が分解することによって、組成物のアルカリ溶解速度が増大する作用を持つ化合物である。溶解抑制剤としてはたとえばフェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホキシ基などの酸性官能基を含有する化合物で、該酸性官能基の水素原子を酸脱離基で置換した化合物を用いることができる。ここで用いられる酸性官能基を有する化合物としてはヒドロキノン、カテコール、ピロガロール、ビスフェノールA、没食子酸、没食子酸エチル、没食子酸メチル、ヒドロキシフェニル酢酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸などを例として挙げることができる。

【0046】酸脱離基の具体的な例としてはメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-ブロポキシカルボニルメチル基、イソブロポキシカルボニルメチル基、n-ブロキシカルボニルメチル基、t-ブロキシカルボニルメチル基、プロペニル基、1-メトキシエチル基、1-

チルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基、イソブロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソブロピルジメチルシリル基、メチルジイソブロピルシリル基、トリイソブロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソブロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ビバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スペロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テロラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシドなどを挙げることができる。

【0047】本発明で用いられる溶解抑止剤として高分子化合物を用いることもできる。高分子の溶解抑止剤としては、ヒドロキシ基あるいはカルボキシル基を有する重合体のヒドロキシ基、カルボキシル基の水素原子を前述の酸脱離基によって置換したものが用いられる。ヒドロキシル基あるいはカルボキシル基を有する重合体的具体的な例としてはヒドロキシスチレン、 α -メチルヒド

ロキシスチレン、 α -クロロヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメトキシスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸などの重合性二重結合を持つ单量体の少なくとも1種の重合体や、ノボラック樹脂に代表される縮合系重合体などが挙げられる。酸脱離基としては前述の低分子溶解抑止剤に用いられる酸脱離基と同様の基を用いることができる。

【0048】溶解抑止剤は一般式(1)および一般式(2)で示される構造単位を含む重合体100重量部に対して0~150重量部、好ましくは0~100重量部、より好ましくは0~50重量部である。

【0049】本発明のポジ型感放射線性組成物には必要に応じて、界面活性剤、増感剤、安定剤、消泡剤、酸拡散抑制剤などの添加剤を加えることもできる。

【0050】本発明のポジ型感放射線性組成物は上記の成分を溶媒に溶解することにより得られる。溶媒の使用量としては特に限定されないが、固形分が5~35重量%となるように調整されるのが好ましい。好ましく用いられる溶媒としては酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、安息香酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、 β -イソブチル酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンジリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレンジリコールエステル類、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、アニソールなどのエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-アミルケトン、シクロヘキサン、イソホロンなどのケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの非プロトン性極性溶媒から選ばれる溶媒、またはこれらの複合溶媒が挙げられる。

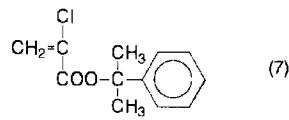
【0051】本発明のポジ型感放射線性組成物は被加工基板上に塗布、乾燥され、通例、0.2 μ m~2 μ mの膜厚の薄膜にして使用される。この薄膜に、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線等の放射線を用いてパターン露光し、現像を行うことによって微細パターンを得ることができる。特に電子線、X線を用いたパターン露光の場合に効果が大きく、さらに電子線を用いた場合がより効果が顕著となる。

【0052】本発明の感放射線性組成物の現像は、公知の現像液を用いて行うことができる。例としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホ

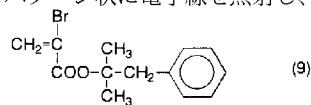
ウ酸塩などの無機アルカリ、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等の4級アンモニウムを1種あるいは2種以上含む水溶液が挙げられる。

【0053】

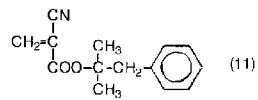
【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。



【0056】窒素気流下、昇温速度10°C/分の条件でDSCを測定した結果、この共重合体のTgは131°Cであった。得られた共重合体3g、トリフェニルスルホニウムトリフレート150mgをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、0.1μmのフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。得られたレジスト組成物をシリコンウエハ上にスピンドルコートした後、100°Cで2分間加熱し、膜厚0.3μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、



【0059】窒素気流下、昇温速度10°C/分の条件でDSCを測定した結果、この共重合体のTgは123°Cであった。得られた共重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。3μC/cm²の露光量で、0.2μmのパターンが得られた。



【0062】窒素気流下、昇温速度10°C/分の条件でDSCを測定した結果、この共重合体のTgは93°Cであった。得られた共重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。3μC/cm²の露光量で、0.25μmのパターンが得られた。

【0063】実施例4

実施例1で用いた式(7)と式(8)で示されるモノマーを3:7のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。窒素気流下、昇温速度10°C/分の条件でDSCを測定し

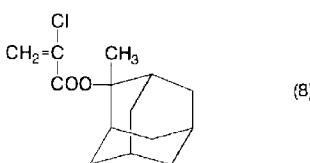
い。

【0054】実施例1

次の式(7)と式(8)で示されるモノマーを1:1のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。

【0055】

【化16】



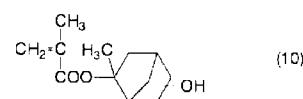
90°C、2分加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。2μC/cm²の露光量で、0.15μmのパターンが得られた。

【0057】実施例2

次の式(9)と式(10)で示されるモノマーを1:1のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。

【0058】

【化17】

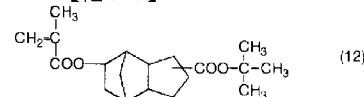


【0060】実施例3

次の式(11)と式(12)で示されるモノマーを1:1のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。

【0061】

【化18】



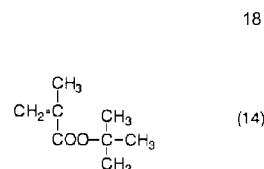
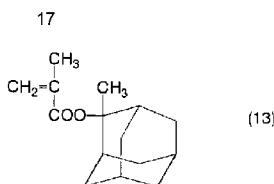
た結果、この共重合体のTgは147°Cであった。得られた共重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。3μC/cm²の露光量で、0.15μmのパターンが得られた。

【0064】比較例1

次の式(13)と式(14)で示されるモノマーを1:1のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。

【0065】

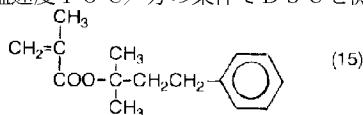
【化19】



【0066】窒素気流下、昇温速度10°C/分の条件でDSCを測定した結果、この共重合体のTgは143°Cであった。得られた共重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。10μC/cm²の露光量で、0.4μmのパターンが得られたに過ぎなかった。

【0067】比較例2

実施例1で用いた式(7)と式(8)で示されるモノマーを1:9のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。窒素気流下、昇温速度10°C/分の条件でDSCを測定し



【0070】窒素気流下、昇温速度10°C/分の条件でDSCを測定した結果、この共重合体のTgは74°Cであった。得られた共重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。5μC/cm²の露光量で、0.6μmのパターンが得られたに過ぎなかった。

【0071】

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁷
C 0 8 L 33/04
33/18
H 0 1 L 21/027

識別記号

F I
C 0 8 L 33/04
33/18
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC05 AC06
AD03 BE00 BE10 BF07 BF08
BG00 CB14 CB41 CB60
4J002 BG041 BG051 BG081 BG091
FD206 GP03
4J011 QA03 QA48 SA61 SA63 SA78
SA83 SA87 UA01 UA03 UA04
VA01 WA01
4J100 AL08P AL08Q AM05P AM05Q
BA03Q BA15Q BB01P BB01Q
BB03P BB03Q BB07P BB07Q
BC09Q BC12Q BC43P CA04
DA25 JA37 JA38

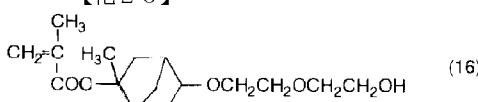
た結果、この共重合体のTgは162°Cであった。得られた共重合体を用いて実施例1と同様にレジスト組成物を調製し、塗布、露光、現像を行った。8μC/cm²の露光量で、0.25μmのパターンが得られたに過ぎなかった。

【0068】比較例3

次の式(15)と式(16)で示されるモノマーを1:1のモル比でジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合し、共重合体を得た。

【0069】

【化20】



【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性組成物は、上述のように特定の構造のα置換アクリル酸エステル構造単位を含む重合体、および放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有するポジ型感放射線性組成物を用いることによって、高解像度かつ高感度の組成物を得ることが可能となった。